

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01B 1/12, C09D 5/24, C08G 61/12, C09K 3/16		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/25274 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Juni 1998 (11.06.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06559 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. November 1997 (24.11.97) (30) Prioritätsdaten: 196 50 147.4 4. Dezember 1996 (04.12.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAGER, Michael [DE/DE]; Grunewaldstrasse 12, D-51375 Leverkusen (DE). JONAS, Friedrich [DE/DE]; Krugnofen 15, D-52066 Aachen (DE). EILING, Aloys [DE/DE]; Schmiedestrasse 12, D-44866 Bochum (DE). GUNTERMANN, Udo [DE/DE]; Dionysiusstrasse 86, D-47798 Krefeld (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: CONDUCTING ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS (54) Bezeichnung: LEITFÄHIGE ORGANISCH-ANORGANISCHE HYBRIDMATERIALIEN (57) Abstract This invention concerns mixtures of conducting organic polymers and reaction products of polyfunctional organosilanes, conducting organic-inorganic hybrid materials made from them, and their use for coating surfaces. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen aus leitfähigen organischen Polymeren und Reaktionsprodukten von polyfunktionellen Organosilanen, leitfähige organisch-anorganische Hybridmaterialien daraus und deren Verwendung zur Beschichtung von Oberflächen.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Leitfähige organisch-anorganische Hybridmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen aus leitfähigen organischen Polymeren und Reaktionsprodukten von polyfunktionellen Organosilanen, leitfähige organisch-anorganische Hybridmaterialien daraus und deren Verwendung zur Beschichtung von Oberflächen.

Glasformteile und Kunststoffformteile werden durch Reibung oder Aufbringen von Ladungen, z.B. Elektronenstrahlung in Fernsehbildröhren, elektrostatisch aufgeladen. Diese Ladungen führen dann durch Staubanziehung zu einem schnellen Einstauben der Formteile, was in der Praxis unerwünscht ist. Es besteht daher ein Bedarf, diese Formteile gegen elektrostatische Aufladung zu schützen. Dieser Schutz ist z.B. durch die Beschichtung der Formteile mit einer antistatischen Beschichtung erreichbar. Einer Festlegung in ISO 2878 folgend, versteht man unter antistatischen Werkstoffen solche mit Oberflächenwiderständen zwischen $50 \text{ k}\Omega/\square$ und $100 \text{ M}\Omega/\square$. Bei Oberflächenwiderständen $< 50 \text{ k}\Omega/\square$ spricht man von leitfähigen Werkstoffen.

Bei genügend leitfähigen Materialien wird neben der antistatischen Wirkung auch noch eine abschirmende Wirkung gegen elektromagnetische Strahlung, wie sie z.B. aus Kathodenstrahlröhren abgegeben wird, erreicht. Für eine effektive Strahlungsabschirmung muß der Oberflächenwiderstand kleiner als $3 \text{ k}\Omega/\square$ sein.

Für den praktischen Einsatz müssen diese Beschichtungen auch eine genügende mechanische Festigkeit und Haftung aufweisen. Insbesondere bei Glas als Träger müssen die Schichten ausreichend kratzfest sein, um bei der Reinigung der beschichteten Oberflächen eine Verletzung der Beschichtung und damit den Verlust der antistatischen bzw. leitfähigen Wirkung zu vermeiden.

Aus der Literatur sind elektrisch leitfähige Polymere, z.B. Polythiophene, zur Herstellung antistatischer bzw. leitfähiger Beschichtungen bekannt. Beispiele hierfür finden sich in EP-A 440 957 und DE-OS 42 11 459.

Der Einsatz dieser Polythiophensalze zur antistatischen Ausrüstung von Glas ist in DE-OS 42 29 192 beschrieben. Es hat sich aber gezeigt, daß diese Beschichtungen für einige Anwendungen in der Praxis nicht ausreichend kratzfest sind.

5 Aus EP-A 17 187 sind kratzfeste Beschichtungen auf Basis hydrolysierter Siloxane bekannt. Diese sind jedoch nicht mit Zubereitungen von Polythiophensalzen verträglich.

10 In WO 96/05606 sind Poly-3,4-ethylendioxythiophen enthaltende Beschichtungen auf Bildschirmen beschrieben. Um die Kratzfestigkeit der Beschichtungen zu verbessern und antireflektierende Eigenschaften zu erzielen, werden darauf via Sol-Gel-Prozeß, ausgehend z.B. von Metallalkoxiden, Schichten von SiO_2 bzw. TiO_2 aufgebracht.

15 Von Nachteil ist dabei, daß schon bei Schichtdicken, die nur wenig mehr als 100 nm betragen, die Transmission unter 60% sinkt. Die Schicht muß daher über die ganze Fläche exakt die gleiche Dicke aufweisen. Der reproduzierbare Auftrag solch dünner Beschichtungen ist technisch jedoch schwierig.

20 Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, daß leitfähige Beschichtungen mit der erforderlichen Kratzfestigkeit nur dann erhalten werden, wenn die leitfähige Schicht mit mindestens einer kratzfesten Deckschicht versehen wird. Für entsprechende Beschichtungen mit antireflektierenden Eigenschaften ist die aufeinanderfolgende Applikation von bis zu vier verschiedenen Schichten nötig. Dies ist technisch außerordentlich aufwendig. Auch wächst mit jeder zusätzlichen Schicht die Gefahr, daß der gesamte Schichtenverbund einen Defekt aufweist.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von Mischungen, die, auf geeignete Substrate aufgebracht, nach dem Entfernen der Lösungsmittel gut haftende, leitfähige Beschichtungen mit verbesserter Kratzfestigkeit und Transmission des sichtbaren Lichts ergeben.

30 Es wurde nun gefunden, daß sich die obengenannten Anforderungen erfüllen lassen, wenn Mischungen aus leitfähigen organischen Polymeren mit Reaktionsprodukten polyfunktio-

neller Organosilane und gegebenenfalls weiteren Komponenten, wie Metallalkoxiden, Metalloxiden oder Metalloxidhydroxiden eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mischungen, enthaltend:

5

A) Zubereitungen von Polythiophenen,

B) Reaktionsprodukte von polyfunktionellen Organosilanen,

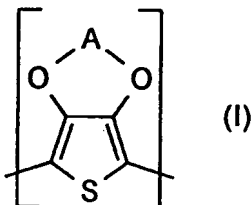
10

C) gegebenenfalls Reaktionsprodukte von Alkoxiden der Elemente B, Al, Si, Sn, Ti, Zr,

D) gegebenenfalls Metalloxide oder Metalloxidhydroxide der Elemente B, Al, In, Si, Sn, Ti, Zr,

15

E) Lösungsmittel.



20

Als Komponente A) werden bevorzugt Zubereitungen von Polythiophenen eingesetzt, wie sie in DE-OS 42 11 459, EP-A 339 340 und EP-A 440 957 beschrieben sind. Sie enthalten Polythiophensalze vom Typ Polythiophen^{m+} An^{m-}, worin das Polythiophenkation Polythiophen^{m+} positiv geladene oder ungeladene Einheiten der Formel (I) enthält,

worin

25

A für einen gegebenenfalls mit C₁-C₂₀-Alkyl-, -CH₂-OH oder C₆-C₁₄-Arylgruppen substituierten C₁-C₄-Alkylrest steht. Die Zahl der Einheiten im Polythiophenkation kann zwischen 5 und 100 betragen.

An^{m-} steht für ein Polyanion.

5 Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Polyanionen sind die Anionen von polymeren Carbonsäuren wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, Polymaleinsäuren, außerdem Anionen von polymeren Sulfonsäuren wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbonsäuren und Polysulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylcarbonsäuren und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren wie Acrylsäureestern und Styrol sein.

10

Das mittlere Molekulargewicht \bar{M}_w der polymeren Säuren, von denen sich die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyanionen ableiten, beträgt 1000 bis 2000000, bevorzugt 2000 bis 500000. Die polymeren Säuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich oder nach bekannten Verfahren herstellbar, wie sie z.B. in Houben-Weyl: „Methoden der organischen Chemie“, Band E20, „Makromolekulare Stoffe“, Teil 2, S.1141ff. beschrieben sind.

15

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen Reaktionsprodukte aus polyfunktionellen Organosilanen. Polyfunktionelle Organosilane im Sinne der Erfindung sind solche, die pro Molekül mindestens 2, bevorzugt mindestens 3, Siliciumatome enthalten, die jeweils 1 bis 3 Alkoxy- oder Hydroxylgruppen aufweisen und über mindestens eine Si-C-Bindung mit einer zwei Siliciumatome verbindenden Baueinheit verknüpft sind.

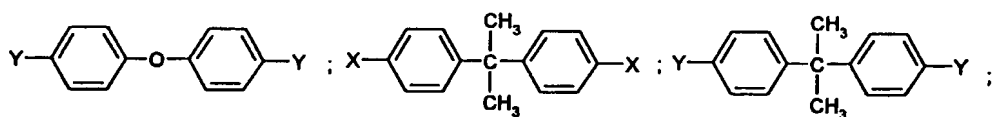
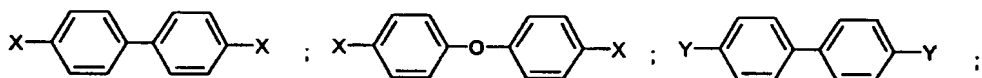
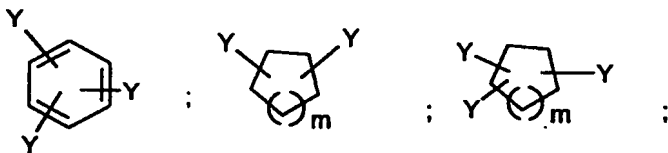
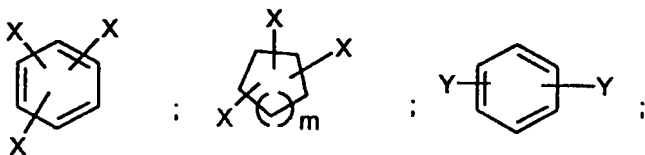
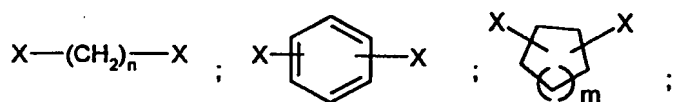
20

25 Verbindende Baueinheiten im Sinne der Erfindung können im einfachsten Falle lineare oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylenketten, C_5 - bis C_{10} -Cycloalkylenreste, aromatische Reste wie Phenyl, Naphtyl oder Biphenyl, oder auch Kombinationen von aromatischen und aliphatischen Resten sein. Die aliphatischen und aromatischen Reste können auch Heteroatome wie Si, N, O, S oder F enthalten. Weiterhin seien als verknüpfende Baueinheiten auch ketten-, ring- oder käfigförmige Siloxane, z.B. Silsesquioxane, genannt.

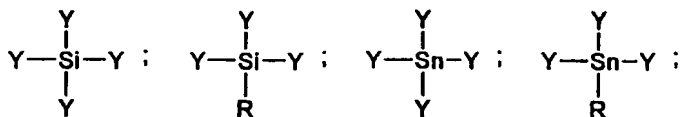
30

Nachfolgend sind Beispiele für verknüpfende Baueinheiten aufgeführt, wobei mit X Si-Atome bezeichnet werden, die 1 bis 3 hydrolysierbare und/oder kondensationsvernetzende Gruppen aufweisen und mit Y entsprechende Si-Atome, die über eine Alkylenkette an die verknüpfende Baueinheit gebunden sind; n steht für eine Zahl 1 bis 10, m für eine Zahl 1 bis 6:

5



10



wobei R ein organischer Rest, z.B. Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Alkenyl ist.

Beispiele für polyfunktionelle Organosilane sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



5 mit

i = 2 bis 4, bevorzugt i = 4,

n = 1 bis 10, bevorzugt n = 2 bis 4, besonders bevorzugt n = 2, und

10

R^3 = Alkyl oder Aryl,

R^5 = Alkyl oder Aryl, bevorzugt R^5 = Methyl,

15 a = 1 bis 3,

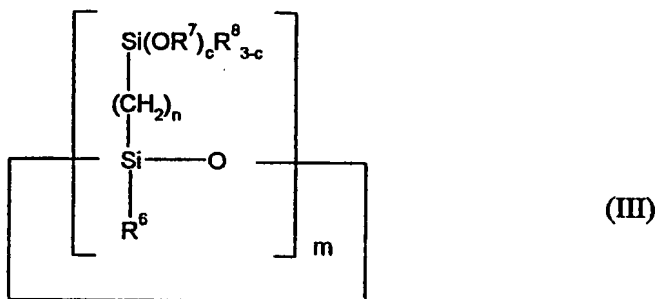
wobei

R^4 = Alkyl, Aryl, bevorzugt R^4 = Methyl, Ethyl, Isopropyl ist;

20

für den Fall a = 1 kann R^4 auch Wasserstoff sein.

Weitere Beispiele sind cyclische Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



25

mit

m = 3 bis 6, bevorzugt m = 3 oder 4,

5

n = 2 bis 10, bevorzugt n = 2,

$R^6 =$ C₁-C₆-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl, bevorzugt $R^6 =$ Methyl, Ethyl, besonders bevorzugt
 $R^6 =$ Methyl,

10

$R^8 =$ Alkyl, Aryl, bevorzugt $R^8 =$ Methyl,

c = bis 3, wobei

15 $R^7 =$ Alkyl, Aryl, bevorzugt $R^7 =$ Methyl, Ethyl, Isopropyl ist;

für den Fall c = 1 kann R^7 auch Wasserstoff sein.

Weitere Beispiele für polyfunktionelle Organosilane sind Verbindungen der allgemeinen
 20 Formel (IV)



mit p = 1 bis 10, bevorzugt p = 2 bis 4, besonders bevorzugt p = 2,

25

$R^{11} =$ Alkyl, Aryl, bevorzugt $R^{11} =$ Methyl,

$R^{10} =$ Alkyl, Aryl, bevorzugt $R^{10} =$ Methyl,

30

d = 1 bis 3, wobei

$R^9 =$ Alkyl, Aryl, bevorzugt $R^9 =$ Methyl, Ethyl, Isopropyl ist;

für den Fall $d = 1$ kann R^9 auch Wasserstoff sein.

Beispiele für erfindungsgemäße polyfunktionelle Organosilane sind auch Silanole wie
5 $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]_4$ und $\text{cyclo-}[\text{OSiMe}((\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})\text{Me}_2)]_4$, oder Alkoxide wie
 $\text{cyclo-}[\text{OSiMe}((\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Me})]_4$ und $\text{cyclo-}[\text{OSiMe}((\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})\text{Me}_2)]_4$.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können als Komponente C) Reaktionsprodukte von
Alkoxiden der Elemente B, Al, Si, Sn, Ti, Zr enthalten.

Die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen einsetzbaren Alkoxide ent-
sprechen bevorzugt der allgemeinen Formel $\text{M}(\text{OR})_y$, wobei y den Wert 3 annimmt, wenn
M für Bor oder Aluminium steht und y den Wert 4 hat, wenn M Silicium, Zinn, Titan oder
Zirkon ist. Beispiele für Alkoxide, die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mi-
schungen zugesetzt werden können, um eine Verbesserung der Kratzfestigkeit von daraus
hergestellten Beschichtungen zu erreichen, sind $\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ oder $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, bevor-
zugt ist $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Durch Zusatz von Titanalkoxiden, z.B. $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ oder $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$, kann
der Brechungsindex des aus den erfindungsgemäßen Mischungen hergestellten leitfähigen,
organisch-anorganischen Hybridmaterials erhöht werden. Während des Herstellungspro-
zesses der erfindungsgemäßen Mischungen werden aus den Alkoxiden Solvolyse- und
Kondensationsprodukte gebildet, beispielsweise durch Reaktion mit dem Lösungsmittel,
polyfunktionellen Organosilanen, Polythiophenzubereitungen, Katalysatoren oder durch
Selbstkondensation. Um die Reaktivität von leicht hydrolysier- und kondensierbaren Me-
tallalkoxiden zu vermindern und die Bildung von Niederschlägen zu vermeiden, können
diese, noch bevor sie mit den polyfunktionellen Organosilanen zur Reaktion gebracht
werden, zuvor bereits mit Wasser umgesetzt werden. Diese Solvolyse- und Kondensa-
tionsprodukte bilden die Komponente C) der erfindungsgemäßen Mischungen.

Angaben zur Hydrolyse und Kondensation von polyfunktionellen Organosilanen und deren
Mischungen mit Metallalkoxiden, finden sich z.B. in DE-OS 196 03 242, der deutschen
Patentanmeldung 196 03 241.5 und WO 94/06807.

Die polyfunktionellen Organosilane werden dabei, bevorzugt in einem Lösungsmittel, beispielsweise einem Alkohol, und gegebenenfalls in Anwesenheit von Metallalkoxiden, mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion gebracht. Als Katalysatoren werden anorganische oder organische Säuren eingesetzt, beispielsweise Ameisensäure. Die Solvolyse- und Kondensationsprodukte der polyfunktionelle Organosilane bilden die Komponente B) der erfindungsgemäßen Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können als Komponente D) Metalloxide oder Metalloxydhydroxide der Elemente B, Al, In, Si, Sn, Ti oder Zr enthalten. Auch Mischmetalloxide, z.B. Indium-Zinnoxide (ITO), können eingesetzt werden. Um transparente Beschichtungen zu erhalten, werden bevorzugt Partikel mit Primärteilchengrößen im Bereich von 1 bis 50 nm eingesetzt. Deren Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mischungen gelingt am besten, wenn die Partikel als Dispersion in einem Lösungsmittel, wie z.B. Wasser oder Alkoholen, zugegeben werden. Als Beispiel hierfür sei eine Dispersion von SiO_2 (Primärteilchengröße ca. 9 nm) in Isopropanol genannt.

Durch Zugabe von Füllstoffen wie Glasmehl, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat oder Schichtsilikaten (Talkum, Kaolin, Glimmer) kann die Leitfähigkeit der aus den erfindungsgemäßen Mischungen herstellbaren amorphen organisch-anorganischen Hybridmaterialien weiter verbessert werden.

Aus den durch Umsetzung von polyfunktionellen Organosilanen bzw. deren Mischungen mit Alkoxiden, Metalloxiden oder Metalloxydhydroxiden erhaltenen Reaktivlösungen werden die erfindungsgemäßen Mischungen hergestellt, indem man Zubereitungen von Polythiophenen unter Rühren zugibt. Um homogene Mischungen zu erhalten, werden die Komponenten bevorzugt mit Lösungsmitteln, die zumindest teilweise wassermischbar sind, verdünnt, da die Polythiophen-Zubereitung im allgemeinen nur als verdünnte, wäßrige Lösung hergestellt werden kann und mit der im Reaktivlösung meist nur in einem engen Bereich homogene Mischungen ergibt.

Es ist darüber hinaus auch möglich, die entsprechenden Monomere, z.B. 3,4-Ethylendioxythiophen, zur Reaktivlösung zu geben und diese zu polymerisieren, beispielsweise in Gegenwart von Eisensulfonat.

5 Als Lösungsmittel, mit welchen die Reaktivlösungen vor Zugabe der Polythiophen-Zubereitungen verdünnt werden können, seien z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, Ethylenglycol oder Glycerin, Ketone wie Aceton oder Methylethylketon und Amide wie N,N-Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon genannt. Es können auch Mischungen von zwei oder mehreren Lösungsmitteln eingesetzt
10 werden.

Vorzugsweise beträgt der Anteil an Polythiophensalzen in den erfindungsgemäßen Mischungen 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A), B) und C).

15 Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten als Komponente E) Lösungsmittel. Diese dienen dazu, eine homogene Mischung der Einzelkomponenten zu erzielen. Als Lösungsmittel können in den erfindungsgemäßen Mischungen Wasser, anorganische Säuren wie Salzsäure, oder organische Lösungsmittel enthalten sein. Organische Lösungsmittel können
20 beispielsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, Ethylenglycol oder Glycerin, Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, Amide wie N,N-Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon oder organische Säuren wie Ameisensäure sein. Meist werden die erfindungsgemäßen Mischungen ein Gemisch von Lösungsmitteln enthalten, da die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen erforderlichen Kom-
25 ponenten meist in gelöster Form eingesetzt werden.

In einer besonderen Ausführungsform wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen zunächst ein Organosilan der Formel $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]_4$ in Gegenwart von Tetraethylorthosilikat (1 Mol : 4 Mol) in Ethanol mit Wasser und Ameisensäure zur
30 Reaktion gebracht; nach einer Stunde Reaktionszeit wird mit n-Butanol und Ethylenglycol verdünnt und eine wäßrige Lösung einer Zubereitung von Poly-3,4-ethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonsäure zugegeben.

Durch Entfernen des Lösungsmittels aus den erfindungsgemäßen Mischungen werden anorganisch-organische Hybridmaterialien erhalten. Diese lassen sich beispielsweise als antistatische bzw. leitfähige Oberflächenbeschichtung verwenden.

5

Dazu werden die erfindungsgemäßen Mischungen auf Oberflächen aufgebracht; nach dem Verdampfen der Lösungsmittel und dem Aushärten des gebildeten organisch-anorganischen Hybridmaterials, erhält man leitfähige, kratzfeste Beschichtungen.

10 Die Beschichtung von Oberflächen mit den erfindungsgemäßen Mischungen kann durch gängige Techniken, z.B. Sprühen, Rakeln, Tauchen, Fluten oder Schleudern (Spin-Coating), erfolgen.

Die aufgetragene Schicht an anorganisch-organischem Hybridmaterial wird bevorzugt eine
15 Dicke von 20 nm bis 100 µm, besonders bevorzugt eine Dicke von 100 nm bis 10 µm aufweisen. Die Leitfähigkeit der Schichten beträgt bevorzugt 0,2 bis $10^8 \Omega/\square$, besonders bevorzugt 100 bis $10^8 \Omega/\square$.

Die Aushärtung der Beschichtungen erfolgt bei Temperaturen von 15°C bis 250°C,
20 bevorzugt von 50°C bis 200°C, besonders bevorzugt von 100°C bis 200°C.

Mit den erfindungsgemäßen Mischungen können beispielsweise Oberflächen von Formkörpern und Folien aus anorganischen oder organischen Materialien wie Kunststoffen beschichtet werden. Beispiele für geeignete Kunststoffe sind solche auf Basis von Polyethylen, Polypropylen, Polyestern wie Polyethylenterephthalat und Polyethylennaphthalat,
25 Polystyrol, Polycarbonat, ABS, Polyacrylat, Polyacrylnitril, Cellulosederivaten wie Celluloseacetat, Polyamiden, Polyvinylchlorid, gegebenenfalls glasfaserverstärkten Epoxidharzen sowie Copolymere bzw. Blends der vorgenannten Polymeren.

30 Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur Beschichtung von anorganischen Formkörpern aus Materialien wie Glas oder Keramik, z.B. Aluminiumoxid, Siliciumcarbid oder Siliciumnitrid enthaltenden Materialien.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Mischungen zur antistatischen bzw. leitfähigen Beschichtung von Kathodenstrahlröhren aus Glas eingesetzt.

Beispiele

Als leitfähiges organisches Polymer wurde eine ca. 1,3%ige Poly-3,4-ethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonatlösung (PEDT/PSS) in Wasser eingesetzt.

Die verwendeten polyfunktionellen Organosilane, z.B. $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]_4$ oder *cyclo*- $[\text{OSiMe}((\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Me})]_4$, wurden durch Hydrosilylierung von Tetravinylsilan bzw. *cyclo*- $[\text{OSiMe}(\text{C}_2\text{H}_5)]_4$ mit HSiClMe_2 bzw. HSiCl_2Me und nachfolgender Hydrolyse bzw. Alkoholyse hergestellt. Nähere Angaben hierzu finden sich in DE-OS 196 03 242 und der deutschen Patentanmeldung 196 03 241.5.

Der Oberflächenwiderstand wurde in Anlehnung an DIN IEC 93 bestimmt. Dazu wurden zwei 5 mm breite und 5 cm lange Leitsilberstreifen im Abstand von 5 cm auf die Probenoberfläche aufgetragen. Die Aushärtung der Leitsilberstreifen erfolgte, wenn nicht anders angegeben, durch 15minütiges Tempern bei 160°C.

Die Bleistifthärte wurde in Anlehnung an ASTM D 3363 bestimmt.

Beispiel 1

(a) 20 g $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]_4$, 50 ml Ethanol, 40 ml Tetraethylorthosilikat (TEOS), 10 ml Wasser und 6 ml Ameisensäure wurden in dieser Reihenfolge unter Rühren zusammengegeben und danach weitere 90 Minuten lang gerührt.

(b) Zu 40 ml der Lösung aus (a) wurden unter Rühren 40 ml Ethylenglycol, 40 ml n-Butanol und 40 ml der PEDT/PSS-Lösung gegeben. Mit dieser homogenen Mischung wurden 3 Glasplatten durch Sprühen mit Stickstoff als Trägergas beschichtet. Diese wurden unmittelbar danach 15 Minuten bei 160°C getrocknet; nach dem Abkühlen wurde der Oberflächenwiderstand vermessen.

Probe	Oberflächenwiderstand [Ω/\square]	Schichtdicke
1	15000	< 0,5 μm
2	12000	1,4 μm
3	12000	nicht bestimmt

Alle Filme waren transparent.

- 5 (c) Die nach (b) hergestellte Mischung wurde 2 Tage im Kühlschrank gelagert (ca. 4°C), wonach keine Veränderung beobachtet werden konnte. Die homogene Mischung wurde dann mittels Rakel (Naßfilmdicke 120 μm) auf eine Glasplatte aufgebracht und der Oberflächenwiderstand bestimmt.

Probe	Oberflächenwiderstand [Ω/\square]	Schichtdicke
4	2200	4,8 μm

10

Die Beschichtung war rißfrei, transparent und homogen.

Beispiel 2

- 15 (a) 10 g $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]_4$, 25 ml Ethanol, 20 ml TEOS (Tetraethylorthosilikat), 5 ml Wasser und 3 ml Ameisensäure wurden in dieser Reihenfolge unter Rühren zusammengegeben. Nach ca. 10 Minuten wurde durch herkömmliches Filterpapier filtriert und für weitere 80 Minuten gerührt.
- 20 (b) Zu 40 ml der Lacklösung aus (a) wurden unter kräftigem Rühren 40 ml Ethylen-glycol, 40 ml n-Butanol und 60 ml der wäßrigen PEDT/PSS-Lösung (wurde zuvor durch Watte filtriert) gegeben und 10 Minuten lang gerührt. Die so erhaltene, homogene Mischung wurde mit Stickstoff als Trägergas auf Glasplatten gesprüht und die Beschichtung 15 min bei 160°C ausgehärtet.

Probe	Oberflächenwiderstand [Ω/\square]	Schichtdicke	Transmission (400-700 nm)	Bleistifthärte
1	4200	1,7 μm	> 83 %	> 7H
2	5500	1,1 μm	> 90 %	> 7H

Beide Filme waren transparent.

5 Beispiel 3

- (a) 25 g einer 36,5%igen Lösung von $\text{cyclo-}[\text{OSiMe}((\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})\text{Me}_2)]_4$, 12,5 ml TEOS, 3,2 ml Wasser und 2 ml Ameisensäure wurden in dieser Reihenfolge unter Rühren zusammengegeben und danach noch für 75 Minuten gerührt. Es wurde eine klare, farblose Lösung erhalten.
- (b) Die nach (a) erhaltene Lacklösung wurde gemäß der Tabelle unter Rühren mit Lösungsmitteln verdünnt und schließlich mit der wäßrigen PEDT/PSS-Lösung vermischt. Mit den so erhaltenen, homogenen Mischungen wurden Filme mit einer Naßfilmdicke von 120 μm auf Glasplatten gerakelt; diese wurden 10 Minuten lang bei Raumtemperatur und 15 Minuten lang bei 160°C getrocknet.

Probe	1	2	3	4
Lacklösung aus (a) [ml]	1	1	1	1
Ethylenglycol [ml]	0,5	0,5	-	1
1-Butanol [ml]	0,5	1	-	-
NMP [ml]	0,5	-	1	-
2-Butanol [ml]	0,5	-	1	-
1-Propanol [ml]	0,5	-	-	1
PEDT/PSS [ml]	1	0,5	1	1
Bleistifthärte	> 7 H	> 6 H	> 7 H	> 7 H
Oberflächenwiderstand [$k\Omega/\square$]	40	188	80	39

Die Leitsilberstreifen wurden 1 h bei 160°C ausgehärtet. Alle Filme waren rißfrei, transparent und homogen.

5

Beispiel 4

(a) 10 g $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]_4$, 25 ml Ethanol, 20 ml Tetraethylorthosilikat (TEOS), 5 ml Wasser und 3 ml Ameisensäure wurden in dieser Reihenfolge unter Rühren zusammengegeben und danach für weitere 90 Minuten gerührt.

10

(b) Zu 20 ml der Lösung aus (a) wurden unter Rühren 40 ml Ethylenglycol, 40 ml n-Butanol und 40 ml der PEDT/PSS-Lösung gegeben.

(c) Zu 20 ml der Lösung aus (a) wurden unter Rühren 60 ml Ethylenglycol, 60 ml n-Butanol und 60 ml der PEDT/PSS-Lösung gegeben.

15

Die homogenen Mischungen aus (b) und (c) wurden 17 Stunden lang im Kühlschrank verwahrt. Danach wurden jeweils 3 Glasplatten durch Sprühen mit Stickstoff als Trägergas beschichtet und unmittelbar danach 15 Minuten lang bei 160°C getrocknet. Nach dem Ab-

20

kühlen wurde der Oberflächenwiderstand vermessen. Proben 1 bis 3 wurden mit Lösung (b) hergestellt, Proben 4 bis 6 mit Lösung (c).

Probe	Oberflächenwiderstand [Ω/\square]	Schichtdicke
1	3400	0,8 μm
2	2400	0,9 μm
3	1700	nicht bestimmt
4	1500	nicht bestimmt
5	2500	< 0,5 μm
6	2500	< 0,5 μm

5 Alle Filme waren transparent.

Beispiel 5

10 (a) Zu 40 ml der nach Beispiel 1 (a) hergestellten Lacklösung wurden unter Rühren 40 ml Ethylenglycol, 40 ml 1-Butanol und 80 ml der PEDT/PSS-Dispersion gegeben.

15 (b) Zu 2 ml der nach (a) präparierten Mischung wurden unter Rühren ca. 5 mg Glimmer (Mica W1, Hersteller Norwegian Talc) gegeben. Nach 10minütigem Rühren wurde ein Film (Naßfilmdicke 120 μm) auf eine Glasplatte gerakelt und 15 Minuten bei 160°C ausgehärtet. Der Oberflächenwiderstand der Probe betrug 690 Ω/\square .

Beispiel 6

20 g Cyclo-[OSiMe((CH₂)₂Si(OM)Me₂)]₄, 40 ml Isopropanol, 25,7 g TEOS und 4,45 g 0,1 N Salzsäure wurden unter Rühren zusammengegeben und eine Stunde weitergerührt. Dann wurde mit 60 ml Ethylenglycol und 22 ml NMP verdünnt. Zu 5 1,3 ml dieser Lösung wurden dann 1 ml der PEDT/PSS-Dispersion und weitere 0,25 ml Ethylenglycol gegeben. Nach Aufrakeln der Lösung auf eine Glasplatte (Naßfilmdicke 120 µm) wurde nach Abdampfen der flüchtigen Bestandteile 1 h bei 140°C ausgehärtet. Nach Auftrag des Leitsilbers und Einbrennen bei 160°C (15 min) 10 wurde die Oberflächenleitfähigkeit mit 225 Ω/□ bestimmt. Die Bleistifthärte betrug 6 H.

Patentansprüche:

1. Mischungen enthaltend
 - 5 A) Zubereitungen von Polythiophenen,
 - B) Reaktionsprodukte von polyfunktionellen Organosilanen,
 - C) gegebenenfalls Reaktionsprodukte von Alkoxiden der Elemente B, Al,
10 Si, Sn, Ti, Zr,
 - D) gegebenenfalls Metalloxide oder Metalloxidhydroxide der Elemente B,
 Al, In, Si, Sn, Ti, Zr
 - 15 E) Lösungsmittel.
2. Anorganisch-organische Hybridmaterialien, erhältlich aus Mischungen gemäß
Anspruch 1 durch Entfernen des Lösungsmittels.
- 20 3. Verwendung der anorganisch-organischen Hybridmaterialien gemäß Anspruch
2 als Oberflächenbeschichtung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 97/06559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01B1/12 C09D5/24 C08G61/12 C09K3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01B C09D C08G C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 0 825 219 A (BAYER) 25 February 1998 see the whole document ---	1-3
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9516 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 95-117751 XP002060774 & JP 07 025 885 A (SHOWA DENKO KK) , 27 January 1995 see abstract -----	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 1998

Date of mailing of the international search report

06/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot, M-C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06559

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 825219 A	25-02-98	DE 19633311 A	26-02-98

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ernationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06559

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H01B1/12 C09D5/24 C08G61/12 C09K3/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01B C09D C08G C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 0 825 219 A (BAYER) 25. Februar 1998 siehe das ganze Dokument	1-3
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9516 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 95-117751 XP002060774 & JP 07 025 885 A (SHOWA DENKO KK) , 27. Januar 1995 siehe Zusammenfassung	1-3



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. April 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/05/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Drouot, M-C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06559

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 825219 A	25-02-98	DE 19633311 A	26-02-98